

Hidrogéntárolás nagyképlékeny deformációval előállított nanokristályos Mg-alapú ötvözetekben és kompozitokban

Doktori értekezés tézisei

Gajdics Marcell

Témavezető:

Dr. Révész Ádám, egyetemi docens



Fizika Doktori Iskola

Doktori Iskola vezetője: Dr. Gubicza Jenő, egyetemi tanár

Anyagtudomány és szilárdtestfizika program

Program vezetője: Dr. Groma István, egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Fizika Intézet, Anyagfizika Tanszék

Budapest, 2019

Bevezetés

Doktori értekezésemben különböző nagyképlékeny deformációs eljárással előállított Mg-alapú ötvözetek, illetve kompozitok mikroszerkezete és hidrogéntárolása közti kapcsolatokat vizsgálom.

A hidrogén, mint másodlagos energiahordozó vállalhat szerepet a jövő energiagazdaságában, hiszen nagy mennyiségben fellelhető, tömegegységre vetítve kiemelkedően nagy tárolt energiával rendelkezik az energiahordozók között, valamint használata során nem szabadulnak fel környezetszennyező gázok.

Jelenleg a hidrogén energiaszektorban, illetve közlekedésben történő széleskörű használatának útjában levő egyik legnagyobb akadály a hidrogén tárolásának nehézsége. Napjainkban még többnyire nagynyomású gázpalackokban, illetve cseppfolyós formában történő tárolás az elterjedt, azonban hosszú távon a szilárd fázisú hidrogéntárolás jelenthet megoldást a problémára. Az elmúlt két évtizedben számos kutatás foglalkozott különböző fiziszorpción (molekuláris megkötés), illetve kemiszorpción (atomos megkötés) alapuló hidrogéntároló anyagok kifejlesztésével. Ezek közül a Mg, illetve a Mg-alapú ötvözetek kiemelt helyet foglalnak el a gyakorlatban is használható anyagok listáján, köszönhetően a

Mg nagy hidrogéntároló kapacitásának. A magnézium széleskörű felhasználásának azonban gátat szab a viszonylag lassú hidrogén felvétel/leadás, valamint a nem optimális termodinamikai tulajdonságok. A hidrogéntárolási képesség javítása céljából különböző módszerek alkalmazhatók. Egyrészt az anyag mikroszerkezetének (pl.: szemcseszerkezet) finomításán keresztül, másrészt különböző katalizátorok, adalékok és ötvözők hozzáadása útján lehetséges számottevőbb javulást elérni a magnézium hidrogéntárolásában.

Kutatási célok

1) Mivel a hidrogén abszorpció/deszorpció folyamatát jelentős mértékben befolyásolja az anyag mikroszerkezete, ezért a H-szorpció jobb megértéséhez szükséges a mikroszerkezeti paraméterek ismerete, azonban ezek a hidrogén felvétel/leadás során változhatnak. Célkitűzésem egy golyósírlés és nagynyomású csavarás (HPT) kombinációjával előállított Mg-Ni ötvözet abszorpció és deszorpció folyamata során bekövetkező mikroszerkezeti és fázisösszetételi változásainak vizsgálata volt.

2) A Nb_2O_5 , illetve szén nanocső katalizátor pozitív hatással van a hidrogéntárolási tulajdonságokra, azonban

pontos viselkedésük nagyképlékeny deformáció segítségével előállított rendszerekben kevésbé ismert. Golyósörlés és nagynyomású csavarás kombinált alkalmazásával állítottam elő Nb_2O_5 , illetve szén nanocső (CNT) katalizátorokkal adalékolt Mg mintákat. Célkitűzésem a deformációs eljárások, valamint a hidrogén abszorpció/deszorpció ciklusok mikroszerkezetre, a szén nanocsövek morfológiájára, illetve a deszorpció kinetikájára gyakorolt hatásának vizsgálata, valamint az ezek közti kapcsolat feltérképezése volt.

3) A titanát nanocső mind anyagát, mind morfológiáját tekintve előnyös lehet a szorpciós folyamatok elősegítése szempontjából, azonban alkalmazására kevés példa található az irodalomban. Célkitűzésem golyósörlés és nagynyomású csavarás alkalmazásával előállított, titanát nanocsővel adalékolt Mg-alapú HPT korongok mikroszerkezetének feltérképezése, valamint a golyósörlési eljárás morfológiára, illetve hidrogén abszorpcióra gyakorolt hatásának vizsgálata volt.

Vizsgálati módszerek

A mintákat saját kezűleg készítettem golyósörlés (ELTE), illetve nagynyomású csavarás (bécsi egyetem) segítségével. Az elkészült mintákon a mikroszerkezeti és morfológiai

vizsgálatokat röntgendiffrakcióval, pásztázó-, illetve transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztem. A hidrogéntárolási kísérleteket a bolognai egyetemen, illetve Szófiában végeztük el egy úgynevezett Sieverts' típusú berendezés, valamint nagynyomású kalorimetria segítségével. A Mg-Ni minta deszorpciójának vizsgálatához pedig termogravimetriai és kalorimetriai analízist is alkalmaztam.

Tézispontok

1) Röntgendiffrakciós analízis alapján megmutattam, hogy a golyósórlés és nagynyomású csavarás kombinációjával előállított Mg-Ni ötvözet hidrogén abszorpciója során két hidridfázis alakul ki: a $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ szilárd oldat, valamint a Mg_2NiH_4 fázis. Mind a hidrogén abszorpciója, mind a deszorpciója egy kétlépcsős folyamat, melyek során a két hidridfázis közötti fázisátalakulás is megfigyelhető. Megmutattam, hogy az anyag megőrzi a nanoszerkezetét (krisztalliméret: 15-25 nm), valamint mikronskálájú szerkezetét is egy teljes hidrogéntárolási ciklus alatt, mely az anyag élettartama szempontjából kiemelt jelentőségű [1].

2) Nagynyomású kalorimetriával végzett méréseim megerősítették, hogy a hidrogén felvétel/leadás kétlépcsős

folyamat keretében játszódik le Mg-Ni rendszerben. A csavart minta van't Hoff analízis segítségével meghatározott deszorpciós entalpiája ($\Delta H = -62,3 \text{ kJ/molH}_2$) alacsonyabb, mint Mg-Ni rendszerek esetén általában jellemző érték, mely a hidrid kismértékű destabilizációjára utal. A termogravimetriai vizsgálatok alapján a Mg-Ni ötvözet hidrogén leadása során a deszorpció kezdőhőmérséklete számottevő csökkenésen megy keresztül ($\Delta T_{\text{onset}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$), ami a mintában lejátszódó fázisátalakulásokkal hozható kapcsolatba és arra utal, hogy a deszorpció második szakaszában a diffúzió a domináns részfolyamat [2].

3) Golyósörlés és nagynyomású csavarás egymás utáni alkalmazásával előállított Mg-Nb₂O₅-CNT minták vizsgálatával megmutattam, hogy a HPT során erős (002) textúra alakul ki a korongokban. A golyósörlést követően a Mg porszemcsék felületét deformált szén nanocsövek borítják. Ezt követő csavarási deformáció a CNT szakaszok hosszának jelentős csökkenését, valamint részleges amorfizációját eredményezi. A nanocsövek sok esetben a szemcsék közti tartományokban helyezkednek el, ennek köszönhetően CNT adalék a H-szorpció során bekövetkező szemcsenövekedést akadályozza (~50 %-kal kisebb szemcseméret, mint nanocsöveket nem tartalmazó pormintában) [3].

4) A hidrogén leadás kinetikájának vizsgálata útján megmutattam, hogy a csavart mintákra jellemző (002) textúra jelentősen javítja a Mg-Nb₂O₅ kompozit deszorpcióját: a HPT hatására a leadott hidrogénmennyiség több mint négyszeresére emelkedett (6,27 tömeg%). Nb₂O₅, valamint CNT katalizátor együttes alkalmazása esetén pedig a deszorpció sebességében érhető el számottevő javulás ($24,7 \cdot 10^{-4}$ tömeg%·s⁻¹-ről $40,7 \cdot 10^{-4}$ tömeg%·s⁻¹-ra). A kinetika görbék modell függvényekkel való analízise segítségével megmutattam, hogy a különböző katalizátorok a deszorpció különböző részfolyamatait segítik elő. Az eredmények alapján a Nb₂O₅ részecskék lényeges szerepe a rekombináció, valamint az új fázis kialakulásának elősegítése, addig a szén nanocsövek többnyire a hidrogénatomok transzportjáért felelnek. [3].

5) Megmutattam, hogy Mg-Nb₂O₅-CNT kompozit esetén az egyes adalékok jelenlétében zajló őrlési idő döntően befolyásolja a kinetikát, valamint a kapacitást. A kinetika méréseket a mikroszkópi képekkel összevetve bemutattam, hogy a katalizátorok jobb diszperziója következtében az abszorpció sebessége jelentősen növekedett (~12-szeres növekedés) [4].

6) Bemutattam, hogy titanát nanocső katalizátor hatékonysága számottevően függ a választott mintaelőállítási úttól. A golyósórlás időtartamának megfelelő megválasztásával a nanocsövek diszperziója és morfológiája befolyásolható, így a Mg által felvett hidrogén mennyisége mintegy tízszeresére, 4,7 tömeg%-ra növelhető [5].

Következtetések

Doktori munkám során több ízben igazoltam, hogy a hidrogéntároló anyagok mikroszerkezete és abszorpciós/deszorpciós tulajdonságai között szoros kapcsolat van. Az alkalmazott adalékok és a mintaelőállítási eljárások optimalizálásával a hidrogéntárolási tulajdonságok nagymértékben javíthatók, emellett a H-szorpciós ciklusok során bekövetkező mikroszerkezeti változások is csökkenthetők. Ezeket figyelembe véve a jövőben még jobb hidrogéntárolási tulajdonságokkal rendelkező anyagok tervezhetők.

Az értekezés alapját képző publikációk

- [1] Gajdics M., Calizzi M., Pasquini L., Schafler E., Révész Á., *Characterization of a nanocrystalline Mg-Ni alloy processed by high-pressure torsion during hydrogenation*

- and dehydrogenation*, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 9803-9809. (impaktfaktor: 4,084)
- [2] Révész Á., Gajdics M., Schafler E., Calizzi M., Pasquini L., *Dehydrogenation-hydrogenation characteristics of nanocrystalline Mg₂Ni powders compacted by high-pressure torsion*, Journal of Alloys and Compounds, 702 (2017) 84-91. (impaktfaktor: 4,175)
- [3] Gajdics M., Spassov T., Kovács Kis V., Schafler E., Révész Á., *Microstructural and morphological investigations on Mg-Nb₂O₅-CNT nanocomposites processed by high-pressure torsion for hydrogen storage applications*, International Journal of Hydrogen Energy, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.165>. (impaktfaktor: 4,084)
- [4] Révész Á., Spassov T., Kovács Kis V., Schafler E., Gajdics M., *The Influence of Preparation Conditions on the Hydrogen Sorption of Mg-Nb₂O₅-CNT Produced by Ball Milling and Subsequent High-Pressure Torsion*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, doi:10.1166/jnn.2020.17871. (impaktfaktor: 1,354)
- [5] Gajdics M., Spassov T., Kovács Kis V., Béke F., Novák Z., Schafler E., Révész Á., *Microstructural investigation of nanocrystalline hydrogen storing Mg-titanate nanotube*

composites processed by high-pressure torsion, beküldve:
Energies, 2019. (impaktfaktor: 2,707)

Az értekezés témájában megjelent egyéb publikációk

Révész Á., Gajdics M., Spassov T., *Microstructural evolution of ball-milled Mg-Ni powder during hydrogen sorption*, Int. J. of Hydrogen Energy, 38 (2013) 8342-8349.

Révész Á., Gajdics M., Varga L.K., Krállics Gy., Péter L., Spassov T., *Hydrogen storage of nanocrystalline Mg-Ni alloy processed by equal-channel angular pressing and cold rolling*, Int. J. of Hydrogen Energy, 39 (2014) 9911-9917.

Révész Á., Gajdics M., Varga L.K., Spassov T., *Hydrogenation of nanocrystalline Mg₂Ni alloy prepared by high energy ball-milling followed by equal-channel angular pressing or cold rolling*, Adv. Sci. Tech., 93 (2014) 112-117.

Révész Á., Gajdics M., *Correlation between Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Nanocrystalline Magnesium Subjected to High-Pressure Torsion*, Materials Science Forum, 885 (2017) 67-73.

Révész Á., Gajdics M., *Hidrogén szilárd fázisú tárolása*, Fizikai Szemle, 69/3 (2019) 84-89.